

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-180118

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月7日

(51)Int.Cl. ⁶ B 0 1 J 35/02 A 6 1 L 9/20 B 0 1 J 21/06 37/06 C 0 2 F 1/32	識別記号 Z A B	P 1 B 0 1 J 35/02 A 6 1 L 9/20 B 0 1 J 21/06 37/06 C 0 2 F 1/32 審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 9 頁)
(21)出願番号 (22)出願日 (31)優先権主張番号 (32)優先日 (33)優先権主張国	特願平9-230553 平成9年(1997)8月27日 特願平8-279258 平8(1996)10月22日 日本(JP)	(71)出願人 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 (72)発明者 正木 康浩 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住 友金属工業株式会社内 (72)発明者 矢野 正 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住 友金属工業株式会社内 (74)代理人 弁理士 森 道雄 (外1名)

(54) 【発明の名称】 固定化光触媒とその製造方法および有害物質の分解・除去方法

(57) 【要約】

【課題】 光触媒反応効率が高く、固体表面の汚れ（汚れ付着物質）や、大気中あるいは排水中の有害物質の分解等に対して優れた効果を示す固定化光触媒とその製造方法およびその光触媒を用いた有害物質の分解・除去方法を提供する。

【解決手段】 平均結晶子サイズが5～30 nmのアナターズ型の結晶からなる二酸化チタンが基材表面に薄膜状に固定されている固定化光触媒。この固定化光触媒に有害物質を接触させた状態で高エネルギーの光を照射すれば有害物質の分解・除去に効果的である。この固定化光触媒は、チタニアゾルを基材に塗布した後、所定の焼成温度（250～800℃）まで加熱し、その温度で短時間（30分以内）保持する焼成処理を施すことにより製造することができる。二酸化ジルコニウムおよび／またはジルコニウム塩を所定量添加したチタニアゾルを用いれば、焼成条件を緩和することができる。

BEST AVAILABLE COPY

(2)

特開平10-180118

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】平均結晶子サイズが5～30nmのアナタース型二酸化チタンが基材表面に薄膜状に固定されていることを特徴とする光触媒。

【請求項2】基材にチタニアゾルを塗布した後、250～800℃まで加熱し、その温度で30分以内保持する焼成処理を施すことを特徴とする請求項1に記載の固定化光触媒の製造方法。

【請求項3】 Zr/Ti （モル比）が0.3未満となるように二酸化ジルコニウムおよびジルコニウム塩のいずれか一方または両方が添加されたチタニアゾルを基材に塗布した後、300～1000℃で焼成処理を施すことを特徴とする請求項1に記載の固定化光触媒の製造方法。

【請求項4】請求項1に記載の固定化光触媒と有害物質とが接触した条件下で前記固定化光触媒にバンドギャップ以上のエネルギーの光を照射することを特徴とする有害物質の分解・除去方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、防臭、防汚（固体表面の汚れ防止）、殺菌等に効果があり、大気汚染物質、あるいは排水中の汚染物質等の有害物質を分解・除去する作用を有し、さらには光電気化学、有機合成等への応用が可能な固定化光触媒とその製造方法およびその光触媒を用いる有害物質の分解・除去方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体に光を照射すると、その照射面に強い還元作用を有する電子と強い酸化作用を有する正孔が生じ、半導体に接触した分子はその酸化還元作用によって分解される。

【0003】近年、半導体のこのような作用、すなわち光触媒作用を、NO_x等の大気汚染物質の分解、防臭、防汚、殺菌、水の浄化等の様々な環境浄化技術に応用する試みが精力的に行われている。しかし、現状では光触媒反応の効率は低く、実用化されている例は極めて少ない。

【0004】半導体光触媒は、従来から、粉末状で溶液中に懸濁させた状態、あるいは基材上に薄膜状に固定した状態で使用されてきた。光触媒の活性を高く維持するという観点からは表面積の大きい懸濁状態での使用が望ましいが、実用面からは、取り扱いが容易で、幅広い応用性を有する固定した状態での使用の方がはるかに有望といえる。

【0005】そのため、光触媒作用を有する半導体を基材に固定した光触媒（以下、これを「固定化光触媒」という）の活性を高める種々の方法が提案されており、例えば、特開平7-100378号公報には、アナタース型の結晶からなる二酸化チタン固定化光触媒が開示されている。この光触媒は、基材上への塗布に用いる二酸化

チタンのゾルにアルコールアミンを添加し、600～700℃の焼成温度までゆっくりと加熱昇温することにより製造される。しかしながら、この固定化光触媒では十分な光触媒活性が得られず、アルコールアミンが飛散しにくいため、製造時に多量のエネルギーを要するという問題もある。

【0006】また、特開平6-293519号公報には、塗布に用いるチタニアゾルをあらかじめ水熱処理することによって、それに含まれる二酸化チタンの微粒子を結晶成長させる固定化光触媒の製造方法が開示されている。この光触媒は比較的高い触媒活性を有しているが、結晶成長したチタニアゾルは基材に均一に塗布されにくく、焼成後剥離しやすいという問題がある。さらに、水熱処理は高温、高圧下での反応であるとともに、溶液濃度、温度、圧力等に微細なコントロールを要するため、光触媒の量産には適していない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述したような状況下において、光触媒反応効率が高く、したがって、防臭、防汚、抗菌、および大気中あるいは排水等に含まれる有害物質（例えば、NO_x、農薬、有機ハロゲン化合物等）の分解、無害化などに対して優れた効果を示し、かつ、経済性、安定性、安全性などの面からも好適な固定化光触媒とその製造方法、およびその光触媒を用いる有害物質の分解・除去方法を提供することを課題としてなされたものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、二酸化チタンを用いた、高い反応効率を示す固定化光触媒を開発すべく検討を重ねた結果、チタニアゾルを基材に塗布した後、焼成し、結晶成長させることにより、平均結晶子サイズが5～30nmのアナタース型二酸化チタンとすることができ、固定化された二酸化チタンの比表面積が増大し、また、配位不飽和点、格子欠陥等の反応活性サイトが増加し、さらには、量子サイズ効果発現時には酸化還元力の増大効果も加わることによって、光触媒活性が著しく向上することを見いだした。

【0009】また、このような特性を有する固定化光触媒は、基材表面にチタニアゾルを塗布した後の焼成を短時間とすることによって製造することができ、さらに、塗布に用いるチタニアゾルに所定量の二酸化ジルコニウムまたはジルコニウムの塩を添加することによって、一層容易に製造することが可能であることを知見した。

【0010】本発明はこれらの知見に基づきなされたもので、その要旨は、下記（1）の固定化光触媒、（2）および（3）のその製造方法、ならびに（4）のその固定化光触媒を用いる有害物質の分解・除去方法にある。

【0011】（1）平均結晶子サイズが5～30nmのアナタース型二酸化チタンが基材表面に薄膜状に固定されていることを特徴とする光触媒。

(3)

特開平10-180118

3

4

【0012】(2) 基材にチタニアゾルを塗布した後、250～800℃まで加熱し、その温度で30分以内保持する焼成処理を施すことを特徴とする上記(1)に記載の固定化光触媒の製造方法。

【0013】(3) Zr/Ti (モル比) が0.3未満となるように二酸化ジルコニウムおよびジルコニウム塩のいずれか一方または両方が添加されたチタニアゾルを基材に塗布した後、300～1000℃で焼成処理を施すことを特徴とする上記(1)に記載の固定化光触媒の製造方法。

【0014】(4) 上記(1)に記載の固定化光触媒と有害物質とが接触した条件下で前記固定化光触媒にバンドギャップ以上のエネルギーの光を照射することを特徴とする有害物質の分解・除去方法。

【0015】前記の「平均結晶子サイズ」とは、基本的には透過型電子顕微鏡で直接観察した結晶粒径を意味するが、この値は、X線回折によるアナタース(d_{110})のピークからScherrerの式を用いて算出した結晶子サイズと良く一致することから、本発明では、平均結晶子サイズとしてこれらのいずれの値を採用してもよい。なお、「平均」に特別な意味(限定)はなく、5nm未満のもの、あるいは30nmを若干超えるものがあったとしても、複数の結晶子サイズの算術平均が5～30nmの範囲内にあればよい。

【0016】

【発明の実施の形態】以下 本発明(上記(1)～(4)の発明)について詳細に説明する。

【0017】上記(1)の発明は、チタニアゾルを基材表面に塗布した後、焼成により薄膜状の二酸化チタンを結晶成長させた結果得られるもので、その結晶子サイズが平均で5～30nmの範囲内にあることを特徴とする固定化光触媒(これを、「本発明の固定化光触媒」という)である。

【0018】本発明の固定化光触媒においては、まず、二酸化チタンの結晶構造がアナタース型でなければならない。後述する実施例で示すように、アナタース型でなければ光触媒活性の高い光触媒が得られないからである。

【0019】さらに、その平均結晶子サイズ(以下、単に「結晶子サイズ」という)が5～30nmの範囲内にあることが必要である。結晶子サイズが5nm未満であるということは、チタニアゾルに含まれる二酸化チタンの平均粒子径が5nm程度であることであって、そのような微粒の二酸化チタンを製造することは実質的に困難である。一方、結晶子サイズが30nmを超えると、光触媒活性が著しく低下する。

【0020】二酸化チタンを固定する基材としては、ステンレス鋼、炭素鋼、亜鉛等のめっきを施した鋼板、あるいはアルミニウム板、チタン板等の各種の金属材料や、セラミックス、陶磁器、ガラス等の無機材料、樹

脂、木材、活性炭等の有機材料から選択される任意の材料、あるいはその中の2種以上からなる複合材料など、広範囲にわたる材料が使用できる。既に塗装が施されている部材を用いることもできる。また、基材の形状についても何等限定はなく、厚板、薄板などの板状、ビーズのような球状、あるいはそのまま製品として供される複雑な形状であってもよい。また、表面が多孔質でも緻密質でもよい。

【0021】二酸化チタンの膜厚について特に限定はない。一般に、厚くなるほど高い光触媒活性を示す傾向がある。しかし、膜厚が2μmを超えると光触媒活性の向上効果が認められず、膜の割れなどが起こりやすくなるので、2μm以下であることが好ましい。

【0022】この固定化光触媒は、太陽光や蛍光灯、ブラックライト、水銀灯、キセノン灯等からの光によって、光触媒作用を発現し、抗菌、防臭、防汚、ならびに大気中あるいは排水などに含まれる有害物質等の分解、無害化等に対して優れた効果を示す。また、この固定化光触媒は、安定性、安全性(毒性がない)などにも優れており、内装材、建材、ガラス、化粧板、タイル等として好適に利用でき、使用するに際し何等エネルギーを必要とせず(省エネルギー)、メンテナンスフリーであるという利点も有している。

【0023】前記(2)の発明は上記(1)の固定化光触媒の製造方法で、チタニアゾルを基材に塗布した後、250～800℃(焼成温度)まで加熱し、その温度で短時間(30分以内)保持する焼成処理を施す方法である。

【0024】チタニアゾルの調製は、超微粒の二酸化チタン(5～10nm)を水に懸濁させたり、チタンテトラメトキシド、チタンテトラエトキシド、チタンテトラ-n-プロポキシド、チタンテトラ-*i*-プロポキシド、チタンテトラ-n-ブトキシド等のチタンテトラアルコキシドや、チタンアセチルアセトネート、四塩化チタン等を加水分解することによって行うことができる。また、ゾルには、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類や、1,3プロパンジオール等の乾燥抑制剤を添加してもよい。

【0025】このようにして得られたチタニアゾルに含まれる二酸化チタンの平均粒子径は5～10nm程度であり、これを基材表面に塗布し、焼成し、結晶成長させることによって所望の結晶子サイズ(5～30nm)の二酸化チタン固定化光触媒とする。

【0026】基材へのチタニアゾルの塗布は、スピンコーティング、ディップコーティング、スプレーコーティング、バーコーティング等によって行うことができる。

【0027】チタニアゾルを基材に塗布した後、焼成することによって固定化光触媒が得られるが、基材表面に薄膜状に固定化した二酸化チタン等の金属酸化物の焼結は極めて速やかに起こり、結晶粒が大きくなるため、通

(4)

特開平10-180118

5

6

窯の焼成条件では、上述した結晶子サイズが5～30nmの範囲にある二酸化チタンからなる本発明の固定化光触媒は得られない。

【0028】そこで、焼成を前記の所定の条件で行う。すなわち、チタニアゾルを基材に塗布した後、焼成温度まで加熱し、その温度で所定時間保持した後、冷却する焼成処理を行う。焼成は、塗布した状態（室温状態）のまま行ってもよいし、あるいは塗布後100℃前後で乾燥した状態から行ってもよい。

【0029】焼成温度は250～800℃の温度域とする。焼成温度が250℃より低いと二酸化チタンはアモルファスのままであり、一方、800℃を超えると結晶粒が成長して大きくなりすぎ、あるいはルチル晶が現れ、高い光触媒活性を有する固定化光触媒は得られない。

【0030】焼成温度までの加熱は急速に行うことが好ましい。加熱が急速に行われない場合は、前記の焼成温度に達するまでに二酸化チタンの焼結が進み過ぎ、結晶粒が粗大化する場合がある。好ましい加熱速度は、30℃/分以上である。なお、急速に加熱するには、熱処理炉をあらかじめ所定の温度に加熱しておき、その中でチタニアゾルを塗布した基材を直接投入する方法等を用いるのが好適である。

【0031】焼成温度に達した後の保持時間（焼成時間）は30分以内とする。焼成温度に幅があるので、実際には、焼成温度として前記の温度範囲内の低めの温度に設定した場合は焼成時間を長くし、高めの温度に設定した場合は短くする等、適宜調節する。なお、焼成温度を400～700℃の範囲とし、焼成時間を10分以内とするのが、高い光触媒活性を有する固定化光触媒を得る上で好ましい。

【0032】焼成後は冷却するが、冷却も急速に行うことが望ましい。冷却速度が小さいと、加熱の場合と同様に焼結が進み過ぎる場合があり、所望の結晶子サイズを有するアナターズ型の二酸化チタンからなる固定化光触媒は得られない。冷却速度は、20℃/分以上とすることが好ましい。なお、急速に冷却する方法としては、空冷、水冷等の方法が利用できる。

【0033】前記の（3）の発明は、（2）の発明と同じく上記（1）の固定化光触媒の製造方法で、Zr/Ti（モル比）が0.3未満となるように二酸化ジルコニウムおよびジルコニウム塩のいずれか一方または両方が添加されたチタニアゾルを基材に塗布した後、300～1000℃で焼成処理を施す方法である。

【0034】チタニアゾルに添加された二酸化ジルコニウムは、二酸化チタンの結晶の内部（結晶粒内）あるいは結晶粒界に分散して存在し、それによる一種のピン留め効果によって、二酸化チタンの焼成時におけるアナターズ晶の粒成長が抑えられる。また、二酸化ジルコニウムの添加は、800℃以上の高温焼成時に起こるアナタ

ースから光触媒活性の低いルチルへの転移の抑制にも有効である。なお、ジルコニウム塩も、焼成時に容易に酸化物になるので、二酸化ジルコニウムが添加された場合と同様の作用効果を有している。

【0035】したがって、これら二酸化ジルコニウムおよび/またはジルコニウム塩を添加することによって、前記（2）の発明で規定する焼成温度、あるいは焼成時間から若干外れる場合でも、結晶子サイズの小さい二酸化チタンからなる固定化光触媒を製造することが可能となる。つまり、焼成条件を緩和することができ、本発明の固定化光触媒を一層容易に製造することができる。

【0036】二酸化ジルコニウムは、超微粒の二酸化ジルコニウム（5～10nm）を水に懸濁させたり、ジルコニウムテトラ-*n*-プロポキシド、ジルコニウムテトラ-*i*-プロポキシド、ジルコニウムテトラ-*n*-ブトキシド等のジルコニウムテトラアルコキシドや、四塩化ジルコニウム等を加水分解することによってジルコニアゾルとして調製することができる。また、ジルコニウム塩としては、オキシ塩化ジルコニウム、硫酸ジルコニル等が利用できる。

【0037】塗布に用いる二酸化ジルコニウムおよび/またはジルコニウム塩を添加したチタニアゾルの調製は、別途調製したチタニアゾルに上記のジルコニアゾルあるいはジルコニウム塩を添加してもよいが、チタニアゾルを調製する際、チタンテトラアルコキシド等にジルコニウムテトラアルコキシドあるいはジルコニウム塩をあらかじめ混合しておくことにより簡便に行うことができる。

【0038】チタニアゾルに添加する二酸化ジルコニウムおよび/またはジルコニウム塩の量はZr/Ti（モル比）で0.3未満（ただし、0は含まない）とする。Zr/Ti（モル比）が0.3（すなわち、Tiに対するZrの量が30mol%）以上になると、焼成によってチタンとジルコニウムの複合酸化物、例えばZrTiO₂等の生成が優先して起こるため、光触媒活性は著しく低下する。好ましくは1～18mol%、さらに好ましくは12～18mol%である。

【0039】焼成温度は300～1000℃とする。焼成温度がこの温度域の下限よりも低いと非晶質となり、上限を超えるとルチル晶となるため、いずれの場合も光触媒活性の高い固定化光触媒は得られない。

【0040】焼成温度までの加熱は、二酸化ジルコニウムが二酸化チタンの焼成時におけるアナターズ晶の粒成長を効果的に抑制しているため、前記（2）の製造方法での加熱条件よりもかなり穏和な条件で行ってもよい。その条件に特に限定はないが、好ましい加熱速度は、3℃/分以上である。

【0041】焼成温度に達した後の保持時間（焼成時間）についても特に限定はない。しかし、過度に長時間にわたると生産効率が低下し、コストアップの要因とな

(5)

特開平10-180118

7

8

るので、2時間以内とするのが好ましい。

【0042】焼成後の冷却についても、加熱と同様、(2)の方法に比べて穏和な条件で行ってもよいが、好ましい条件は、3℃/分以上である。

【0043】上記(2)および(3)の方法によれば、本発明の固定化光触媒を特別の手段を必要とせず、比較的 low コストで容易に製造することができる。

【0044】前記(4)の発明は、(1)の発明の固定化光触媒を用いて、特に有害物質を分解・除去する方法で、これらの固定化光触媒と有害物質とが接触した条件下で前記光触媒にバンドギャップ以上のエネルギーの光を照射する方法である。つまり、有害物質が固定化光触媒の触媒作用を受け得る状態の下で前記光触媒を構成する結晶内の充満帯にある相当数の電子が禁止帯を越えて空帯(伝導帯)へ移るに足るエネルギーの光を照射するのである。

【0045】ここでいう「有害物質」とは、人体に悪影響を及ぼす物質、あるいはその可能性がある物質のことであり、具体的には、NO_x、SO_x、フロン、アンモニア、硫化水素等の排ガスあるいは大気中に含まれる物質、アルデヒド類、アミン類、メルカプタン類、アルコール類、BTX(ベンゼン、トルエン、キシレン)、フェノール類等の有機化合物、さらには、トリハロメタン、トリクロロエチレン等の有機ハロゲン化合物、除草剤、殺菌剤、殺虫剤等の種々の農薬、蛋白質やアミノ酸をはじめ種々の生化学的酸素要求量(BOD)の高い物質、界面活性剤、シアン化合物や硫黄化合物等の無機化合物、種々の重金属イオン等、さらには、細菌、放線菌、菌類、藻類などの微生物等、主として排水中に含まれるもの等が挙げられる。

【0046】さらに、上記「有害物質」には、光触媒あるいはそれを用いた多機能部材の表面に直接付着する「付着物質」も含まれる。例えば、大腸菌、ブドウ球菌、緑膿菌、カビ等の菌類の他、油、タバコのヤニ、指紋、雨垂れ、泥などである。

【0047】また、前記の「固定化光触媒と有害物質とが接触した条件下」とは、固定化光触媒に上記の有害物質が直接付着している場合の他に、例えば上記の有害物質が含まれる空気その他のガスや、水その他の液体中に固定化光触媒が置かれ、有害物質が光触媒の触媒作用を受け得る状態の下にある場合をいう。

【0048】このような条件下で(1)の発明の固定化光触媒にバンドギャップ以上のエネルギーの光を照射すると、光触媒作用が発現して、有害物質が効果的に分解・除去される。

【0049】バンドギャップ以上のエネルギーの光としては、紫外線を含む光が好ましく、具体的には、太陽光や、蛍光灯、ブラックライト、水銀灯、キセノン灯等からの光があり、これらを光源として用いることができる。特に、波長が300~400nmの近紫外線を含む

光が好ましい。

【0050】光の照射量や照射時間などは、分解・除去しようとする有害物質の量などによって適宜定めればよい。

【0051】

【実施例】

【実施例1】チタンテトラ-*n*-ブトキシド40.5g(0.12mol)を脱水エタノール75ml(ミリリットル)に加えた混合液を室温で30分間攪拌した後、氷浴を用いて冷却した。その後、この混合液に、エタノール(75ml)、水(2.6ml)、硝酸(2ml)の混合液をゆっくりと滴下し、1時間攪拌した後、氷浴から取り出して室温まで戻し、12時間攪拌を続けて透明なチタニアゾル液を得た。

【0052】さらに、このゾル液をスピンコートを用い、回転数300rpm、保持時間1分として、鏡面研磨したステンレス鋼製基材(SUS304:4cm×4cm×厚さ1mm)上に塗布した。その後直ちに、この基材を、炉内温度をあらかじめ550℃に設定した電熱炉に入れ、3分間焼成した後取り出し、空气中で冷却した。このゾル液の塗布、焼成操作を4回繰り返すことによって、ステンレス鋼表面に二酸化チタンを薄膜状に形成させた固定化光触媒を作製した。

【0053】なお、この光触媒の二酸化チタンは、X線回折によって調べた結果、図1に示すようにアナタース晶のパターンのみが認められた。また、Scherrerの式から求めた結晶子サイズ(d_{111})は15.5nmであり、透過型電子顕微鏡で観察した結晶粒径(約15nm)とはほぼ同じ値であった。表1に焼成温度、焼成時間および結晶子サイズを示す。

【0054】この二酸化チタン固定化光触媒を試料として酢酸の分解実験を行った。

【0055】まず、石英反応セル(内容量100cc)に、試料と濃度6.6mM(ミリモル)の酢酸水溶液70ml(酢酸含有量462μmol)を入れ、酸素を20分間送通した。次いで、25℃で磁器攪拌しながら、250Wの超高圧水銀灯から、UVフィルター(京芝製UV-31)を通して4時間光照射を行った。その後、水溶液に含まれる酢酸の量をイオンクロマトグラフィーにより分析した結果、酢酸の分解による減少量は80μmolであった(同表に示す)。

【0056】【実施例2】チタンテトラ-*i*-プロポキシド80gを50mlのイソプロパノールに加えた混合液を激しく攪拌している蒸留水500mlに滴下し、その後、硝酸(60%以下、硝酸とは60%硝酸をいう)5gを加えた。次いで、80℃で24時間攪拌し、真空下で濃縮し、二酸化チタンを15重量%含むチタニアゾル液を得、さらに2倍量のエタノールを加えることによって塗布用ゾル液とした。

【0057】このゾル液を実施例1の場合と同様にステ

(6)

特開平10-180118

9

10

ンレス鋼製基材（SUS304：4cm×4cm×厚さ1mm）上に塗布した後、空气中で30分乾燥し、炉内温度が250℃の電気炉に入れ、30分間焼成した後取り出し、空气中で冷却した。このゾル液の塗布、焼成操作を4回繰り返すことによって、二酸化チタン固定化光触媒を作製した。

【0058】なお、この光触媒の二酸化チタンは、X線回折によって調べた結果、アナタース型であり、その結晶子サイズ（ d_{100} ）はおおよそ6.0nmであった。表1に焼成温度、焼成時間および結晶子サイズを示す。

【0059】この二酸化チタン固定化光触媒を試料として、実施例1におけると同様の方法で酢酸の分解実験を行った。結果を表1に示したが、酢酸の分解による減少量は54.5μmolであった。

【0060】（実施例3～10）焼成条件（焼成温度および焼成時間）を表1に示す条件とした以外はすべて実施例1と同様の方法で二酸化チタン固定化光触媒を得、同じく実施例1におけると同様の方法で酢酸の分解実験を行った。結果は表1に示すとおりであった。

【0061】（比較例1）焼成時間を60分とした以外は実施例1と同様の方法で二酸化チタン固定化光触媒を作製した。この光触媒の二酸化チタンは、X線回折の結果、図1に示すようにアナタース晶のピークのみが認められたが、Scherrerの式から求めた結晶子サイズ（ d_{100} ）は32.5nm（透過型電子顕微鏡による観察では、33.0nm）で、本発明で規定する範囲から外れるものであった。

【0062】この二酸化チタン固定化光触媒を試料として、実施例1におけると同様の方法で酢酸の分解実験を行った。その結果は、表1に示したように、酢酸の分解による減少量は、3μmolで、上記の実施例1に比べて著しく低かった。

【0063】（比較例2）焼成温度を850℃とした以外は実施例1と同様の方法で二酸化チタン固定化光触媒を得た。この光触媒は、X線回折の結果、結晶子サイズが35.5nmのアナタース晶と70～80nmの結晶粒径を有するルチル晶が混在した状態にあった。

【0064】この二酸化チタン固定化光触媒を試料として、実施例1におけると同様の方法で酢酸の分解実験を行った。その結果、表1に示したように、酢酸の分解量は低かった。

【0065】（実施例11）チタンテトラ-*n*-ブトキシド40.5g（0.12mol）とジルコニウムテトラ-*n*-ブトキシドを含有（濃度70%）する2-プロパノール溶液の、561g（1.2×10⁻¹mol）を脱水エタノール75mlに加えた混合液を室温で30分間攪拌した後、氷浴を用いて冷却した。その後、この混合液に、エタノール（75ml）、水（2.6ml）、硝酸（2ml）の混合液をゆっくりと滴下し、1時間攪拌した後、氷浴から取り出して室温まで戻し、1

2時間攪拌を続けてチタニアゾルとジルコニアゾルの混合ゾル液（ $Zr/Ti=1mol\%$ ）を得た。

【0066】さらに、このゾル液を、実施例1におけると同様の方法で、ステンレス鋼製基材（SUS304：4cm×4cm×厚さ1mm）上に塗布し、空气中550℃で60分間焼成した。このゾル液の塗布、焼成操作を4回繰り返すことによって、ステンレス鋼を基材とする固定化光触媒を作製した。

【0067】図2に、この基材表面に形成された光触媒（二酸化ジルコニウムを含有する二酸化チタン）のX線回折図を示す。図示するように、二酸化チタンはアナタース型であった。一方、二酸化ジルコニウムに基づく回折パターンは認められなかった。また、Scherrerの式から求めた二酸化チタンアナタース晶の結晶子サイズ（ d_{100} ）は20.1nmであった。この結晶子サイズは、同じ焼成条件で調製した前記の比較例1の試料の結晶子サイズ（32.5nm）と比べて明らかに小さく、二酸化ジルコニウムの添加によって二酸化チタンの焼結が抑制され、結晶粒の粗大化が防止されたことがわかる。

【0068】この固定化光触媒を試料として、実施例1におけると同様の方法で酢酸の分解実験を行った。結果は表1に示すとおりであった。

【0069】（実施例12）チタンテトラ-*i*-プロポキシド80gを50mlのイソプロパノールに加えた混合液を激しく攪拌している蒸留水500mlに滴下し、その後、硝酸（60%）5gを加えた。次いで、80℃で24時間攪拌し、真空中で濃縮し、二酸化チタンを15重量%含むチタニアゾル液を得た。そのゾル液に、オキシ塩化ジルコニウムを2.73g加え（ $Zr/Ti=3mol\%$ ）、十分攪拌した後、さらに2倍量のエタノールを加えることによって塗布用ゾル液を得た。

【0070】このゾル液を実施例1の場合と同様にステンレス鋼製基材（SUS304：4cm×4cm×厚さ1mm）上に塗布し、空气中500℃で60分間焼成した。このゾル液の塗布、焼成操作を4回繰り返すことによって、固定化光触媒を作製した。この基材上の光触媒はアナタース晶からなるものであり、その結晶子サイズ（ d_{100} ）は19.5nmであった。

【0071】この固定化光触媒を試料として、実施例1におけると同様の方法で酢酸の分解実験を行った。結果は表1に示すとおりであった。

【0072】（実施例13～17）ジルコニウムテトラ-*n*-ブトキシドを含有（濃度70%）する2-プロパノール溶液の量を1.69g、3.37g、6.73g、10.1g、13.48gおよび13.48gとした以外はすべて実施例1と同様の方法でステンレス鋼を基材とする固定化光触媒を作製した。この基材表面に形成された光触媒（二酸化ジルコニウムを含有する二酸化チタン）は、X線回折の結果、図2に示すようにアナ

(7)

特開平10-180118

11

タース晶のピークのみが認められ、二酸化ジルコニウムに基づく回折ピークは認められなかった。

【0073】これらの固定化光触媒を試料として、実施例1におけると同様の方法で酢酸の分解実験を行った。結果は表1に示すとおりで、酢酸の分解量は、次に示す比較例3（二酸化ジルコニウムが本発明で規定する量を超える固定化光触媒）に比べ大幅に上回った。

【0074】（比較例3）ジルコニウムテトラ-n-ブロボキシドを含有（濃度70%）する2-プロパノール溶液の量を16.84gとした以外はすべて実施例1と同様の方法でステンレス鋼を基材とする固定化光触媒を作製した。この基材表面に形成された光触媒（二酸化ジルコニウムを含有する二酸化チタン）は、X線回折の結果、図2に示すようにアナターズ晶に基づく回折パターンは全く認められなかった。

【0075】この固定化光触媒を試料として、実施例1におけると同様の方法で酢酸の分解実験を行った。結果*

12

*は表1に示すとおりで、酢酸はほとんど分解されなかった。これは、X線回折では酸割されなかったが、チタンとジルコニウムの複合酸化物（ZrTiO₄等）が主に生成し、光触媒活性が著しく減少したことによるものである。

【0076】（実施例18）実施例16で調製したゾル液（Ti/Zr=18mol%）を用い、焼成温度を900℃、焼成時間を3分間とした以外はすべて実施例1と同様の方法でステンレス鋼を基材とする固定化光触媒を作製した。この基材表面に形成された光触媒は、結晶子サイズ25.5nmのアナターズ晶からなっており、ルチル晶は含まれていなかった。

【0077】この固定化光触媒を試料として、実施例1におけると同様の方法で酢酸の分解実験を行った。結果は表1に示すとおりであった。

【0078】

【表1】

表 1

No.		焼成温度 (℃)	焼成時間 (分)	Zr/Ti (mol%)	TiO ₂ 結晶子径(X- 線法測定) (nm)	酢酸分解量 (μmol)
実 施 例	1	550	3	—	15.5	80.9
	2	550	30	—	6.0	54.5
	3	550	6	—	18.6	59.3
	4	550	10	—	19.0	92.7
	5	550	20	—	20.2	18.2
	6	550	30	—	24.1	6.2
	7	400	30	—	15.0	92.1
	8	600	30	—	27.3	1.5
例	9	500	3	—	13.3	92.1
	10	600	3	—	28.3	12.0
	11	550	60	1	20.1	17.7
	12	500	60	3	20.0	43.0
	13	550	60	3	19.5	35.5
	14	550	60	8	24.0	42.0
	15	550	60	12	22.5	49.5
	16	550	60	18	23.0	61.3
	17	550	60	24	23.5	56.2
	18	900	3	18	25.5	42.6
比 較 例	1	550	60	—	* 22.5	0.3
	2	* 850	3	—	* 35.5	0
	3	550	60	* 30	* 回折ピーク出ず	0.5

(注) *印：本発明で規定する範囲から外れることを表す。

【0079】（実施例19）固定化光触媒の防臭効果を確認するため、アセトアルデヒドを臭気成分と想定してその分解実験を行った。

【0080】石英製反応セル（内容積100cc）に実施例16で作製した固定化光触媒を入れ、閉鎖循環ライン（合計内容積350ml）に接続した。空気で希釈し

たアセトアルデヒド（5000ppm）を系内に導入し、循環させながら250W超高圧水銀灯から、減光フィルター、UVフィルター（京芝製UV-31）を通して光照射を行った（紫外線強度15mW/cm²）。なお、アセトアルデヒドの分解による減少量はラインに接続されているガスクロマトグラフを用いて測定した。

(8)

特開平10-180118

13

【0081】その結果、図3に示すように、アセトアルデヒドは経時的に減少し、120分後には、検出不能なレベル(10ppm以下)になった。

【0082】(比較例4)比較例1で作製した固定化光触媒を用いて、実施例19におけると同様の方法でアセトアルデヒドの分解実験を行った。

【0083】結果は図3に示すに示すように、120分後のアセトアルデヒドの残存濃度は約3500ppmで、実施例19に比べアセトアルデヒドの分解量ははるかに少なかった。

【0084】(実施例20)固定化光触媒の抗菌効果を確認するため、大腸菌(*Escherichia coli* W3110株)に対する殺菌効果を調査した。

【0085】実施例1で作製した固定化光触媒を試料として用い、その表面をあらかじめ70%エタノールで殺菌した後、大腸菌を 2.5×10^7 個/ml含む生理食塩水0.2ml(大腸菌数: 5×10^7 個)を、0.025mlずつ8滴に分けてその表面に滴下した。次いで、相対湿度95%の条件下で、250W超高圧水銀灯を用い、上部から、減光フィルター、UVフィルター(東芝製UV-35)を通して15分間光照射を行った(紫外線強度 1 mW/cm^2)。

【0086】その後、試料の上の菌液を生理食塩水9.8mlで洗い流し、それを標準寒天培地に希釈塗布し、35℃で48時間培養した後、生育したコロニーを計数することによって生菌数を測定した。抗菌性の評価は、同じ条件で、大腸菌を含む生理食塩水を、二酸化チタンを形成(コーティング)していない基材(SUS304)表面に滴下して15分間光照射したものと、実施例1で作製した固定化光触媒の表面に滴下して15分間暗所に保持したものについて、上記と同様に測定した生菌数(それぞれ 4.8×10^7 個および 4.7×10^7 個)を基準として行った。

【0087】その結果、光照射することによって生存大腸菌数は 1.6×10^7 個となり、優れた抗菌性が認められた。

【0088】(実施例21)基材として石英板(4cm×4cm×厚さ1mm)を用いた以外はすべて実施例1と同様の方法で石英板表面に二酸化チタンを薄層状に形成させた固定化光触媒を作製した。この光触媒の結晶構造をX線回折によって調べた結果、二酸化チタンはアナタース晶からなるものであり、その結晶子サイズは14.5nmであった。

【0089】この二酸化チタン固定化光触媒を試料として用い、テトラクロロエチレンの分解実験を行った。なお、テトラクロロエチレンは、洗剤、脂肪、樹脂等の溶剤として利用されており、地下水の汚染要因の一つとして問題視されている物質である。

【0090】まず、石英製反応セル(内容積100cc)に30ppmの濃度のテトラクロロエチレンの水溶

14

液40mlを入れ、その中に試料を浸し、酸素を20分間バブリングした後、250W超高圧水銀灯から、UVフィルター(東芝製UV-29)を通して4時間光照射を行った。その後、水溶液に含まれるテトラクロロエチレンの量をガスクロマトグラフを用いて定量化した。その結果、テトラクロロエチレンの濃度は3.2ppmに減少していた。

【0091】(実施例22)基材として樹脂系の塗装鋼板(5cm×5cm×厚さ1mm)を用い、焼成時間を2分とした以外はすべて実施例2と同様の方法で塗装鋼板表面に二酸化チタンを薄層状に形成させた固定化光触媒を作製した。この光触媒の結晶構造をX線回折によって調べた結果、二酸化チタンはアナタース晶からなるものであり、その結晶子サイズは5.8nmであった。

【0092】この光触媒を試料として用い、以下の要領で試料表面に付着させたタバコのヤニの除去試験を行った。

【0093】試料表面にタバコ1本分のヤニを強制的に付着させた後、250W超高圧水銀灯から、減光フィルター、UVフィルター(東芝製UV-35)を通して光照射(紫外線強度 5 mW/cm^2)を行いながら色差計を用いて黄色の目安となるb値の変化を測定することにより、ヤニの減少を評価した。

【0094】その結果、b値は、光照射前の16.5から、2時間の光照射ではほぼ1となり、見た目にも基材として用いた塗装の色(白色)が蘇ったことから、ヤニが効果的に除去されていることが確認された。一方、上記のような処理を行っていない塗装鋼板を用い、同様の試験を行ったところ、b値は、光照射前の13.4から、2時間の光照射では8.2にしかならず、ヤニは試料表面上にかなり残っていた。

【0095】

【発明の効果】本発明の固定化光触媒は反応活性が高く、大気中あるいは排水中の有害物質、汚れ付着物質等の分解、除去に対して優れた効果を示す。したがって、基材として金属、ガラス、セラミック等を用いれば、抗菌、防臭、防泥、防かび、環境汚染物質の分解等の作用効果が付与された内装材、建材等の部材を容易に提供することができる。特に、本発明の有害物質の分解・除去方法によれば、種々の付着物質も含め、人体に悪影響を及ぼすかもしれないその可能性がある有害物質を効果的に分解・除去することができる。

【0096】この光触媒は、本発明の製造方法によれば、比較的安価な原料を用い、特別な設備および操作を必要とせず、また、焼成時間が短くてよく、従来の固定化光触媒に比べて低コストで製造することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1および比較例1で用いた試料についてのX線回折図である。

(9)

特開平10-180118

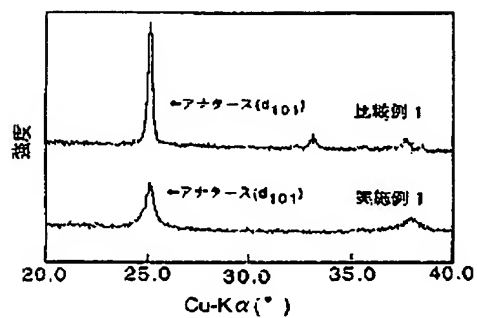
15

16

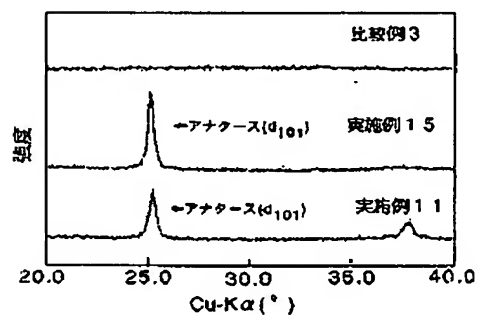
【図2】実施例11、15および比較例3で用いた試料
についてのX線回折図である。

* 【図3】実施例19および比較例4の実験結果で、アセ
トアルデヒドの分解の経時変化を示す図である。

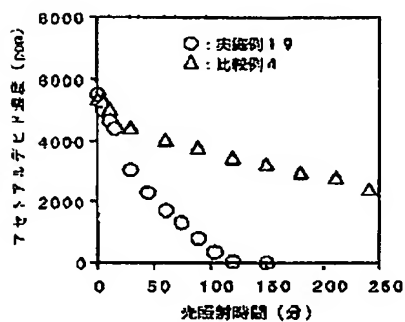
【図1】



【図2】



【図3】



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-180118

(43)Date of publication of application : 07.07.1998

(51)Int.Cl. B01J 35/02
A61L 9/20
B01J 21/06
B01J 37/08
C02F 1/32

(21)Application number : 09-230553

(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD

(22)Date of filing : 27.08.1997

(72)Inventor : MASAKI YASUHIRO
YAO TADASHI

(30)Priority

Priority number : 08279258 Priority date : 22.10.1996 Priority country : JP

(54) FIXED PHOTOCATALYST, PREPARATION THEREOF, AND METHOD FOR DECOMPOSITION-REMOVING HARMFUL SUBSTANCE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fixed photocatalyst which has high photocatalytic reaction efficiency and indicates good effects for the decomposition, etc., of dirt (sticking dirty substances) on the surface of solids and harmful substances in the air or drainage, a method for preparing the catalyst, and a method for decomposition-removing harmful substances using the catalyst.

SOLUTION: In a fixed photocatalyst, a thin film of anatase-type titanium dioxide of 5-30nm average crystal size is fixed on the surface of a base material. Harmful substances in contact with the catalyst are decomposition-removed effectively by being irradiated with high energy light. The catalyst can be prepared by a method in which titania sol applied on the base material is heated at a prescribed temperature (250-800°C) and burned for a short time (within 30min). The use of titania sol added with a prescribed quantity of zirconium dioxide and/or zirconium salt can alleviate the burning conditions.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3567693

[Date of registration] 25.06.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The photocatalyst characterized by fixing to a base material front face the anatase titanium dioxide whose average microcrystal size is 5-30nm in the shape of a thin film.

[Claim 2] The manufacture approach of the fixed photocatalyst according to claim 1 characterized by performing baking processing which heats to 250-800 degrees C, and is held less than 30 minutes at the temperature after applying a titania sol to a base material.

[Claim 3] The manufacture approach of the fixed photocatalyst according to claim 1 characterized by performing baking processing at 300-1000 degrees C after applying to a base material the titania sol by which both the zirconium dioxide, and zirconium both [either or] were added so that Zr/Ti (mole ratio) may become less than 0.3.

[Claim 4] The decomposition / clearance approach of the harmful matter characterized by irradiating the light of the energy more than a band gap at said fixed photocatalyst under the conditions which a fixed photocatalyst according to claim 1 and harmful matter contacted.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention has effectiveness in deodorization, antifouling (dirt prevention on the front face of a solid-state), sterilization, etc., has the operation which disassembles and removes harmful matter, such as an atmospheric pollutant or a pollutant under wastewater, and relates to the fixed photocatalyst which can apply photoelectricity chemistry, organic synthesis, etc. further, its manufacture approach, and the decomposition / clearance approach of the harmful matter using the photocatalyst.

[0002]

[Description of the Prior Art] If light is irradiated at a semi-conductor, the electron which has a reduction operation strong against the exposure side, and the electron hole which has the strong oxidation will be generated, and the molecule in contact with a semi-conductor will be disassembled by the oxidation reduction operation.

[0003] such an operation of recent years and a semi-conductor, i.e., a photocatalyst operation, -- NO_x etc. -- the attempt applied to various environmental clarification techniques, such as disassembly of an atmospheric pollutant, deodorization, antifouling, sterilization, and water purification, is performed energetically. However, there are very few examples put in practical use by the effectiveness of a photocatalysis being low in the actual condition.

[0004] From the former, a semi-conductor photocatalyst is powdered and has been used in the condition made to suspend in a solution, or the condition of having fixed in the shape of a thin film on the base material. From a viewpoint of maintaining the activity of a photocatalyst highly, although an activity, in the large suspension condition of surface area is desirable, an activity in the condition which handling is easy and has broad application from a practical use side of having fixed can say that it is far promising.

[0005] Therefore, the titanium-dioxide fixed photocatalyst which the various approaches of raising the activity of the photocatalyst (this is hereafter called "fixed photocatalyst") which fixed to the base material the semi-conductor which has a photocatalyst operation are proposed, for example, becomes JP,7-100378,A from the crystal of an anatase is indicated. This photocatalyst adds an alcoholic amine to the sol of the titanium dioxide used for spreading of a up to [a base material], and is manufactured by carrying out heating temperature up slowly to the burning temperature of 600-700 degrees C. However, since photocatalyst activity sufficient in this fixed photocatalyst is not acquired and an alcoholic amine cannot disperse easily, there is also a problem of requiring a lot of energy at the time of manufacture.

[0006] Moreover, the manufacture approach of the fixed photocatalyst to which crystal growth of the particle of the titanium dioxide contained in it is carried out is indicated by JP,6-293519,A by carrying out hydrothermal processing of the titania sol used for spreading beforehand. Although this photocatalyst has comparatively high catalytic activity, the titania sol which carried out crystal growth is hard to be applied at homogeneity to a base material, and has the problem of being easy to exfoliate after baking. Furthermore, in order that solution concentration, temperature, a pressure, etc. may take delicate control to hydrothermal processing while it is a reaction under an elevated temperature and high voltage, it is not suitable for the mass production of a photocatalyst.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is under the situation that it mentioned above, and its photocatalysis effectiveness is high. Therefore, the harmful matter contained in wastewater among deodorization, antifouling, antibacterial, and atmospheric air etc. The effectiveness which was excellent to (for example, disassembly of NO_x, agricultural chemicals, an organic halogenated compound, etc.), defanging, etc. is shown. And it makes offering a suitable fixed photocatalyst and its suitable manufacture

approach, and the decomposition / clearance approach of the harmful matter using the photocatalyst also from fields, such as profitability, stability, and safety, as a technical problem.

[0008]

[Means for Solving the Problem] As a result of repeating examination that this invention person should develop the fixed photocatalyst which used the titanium dioxide and in which high reaction effectiveness is shown, after applying a titania sol to a base material, by calcinating and carrying out crystal growth It can consider as the anatase titanium dioxide whose average microcrystal size is 5-30nm. When the specific surface area of the fixed titanium dioxide increased, and labile sites, such as a coordination partial saturation point and a lattice defect, increased and the enhancement effect of the oxidation reduction force was also further added at the time of a quantum size effect manifestation, it found out that photocatalyst activity improved remarkably.

[0009] Moreover, the fixed photocatalyst which has such a property carried out the knowledge of manufacturing still more easily being possible by being able to manufacture by making baking after applying a titania sol to a base material front face into a short time, and adding the salt of the zirconium dioxide of the specified quantity, or a zirconium to the titania sol used for spreading further.

[0010] This invention was made based on these knowledge, and the summary is in the fixed photocatalyst of following (1), (2), its manufacture approach of (3), and the decomposition / clearance approach of harmful matter of using the fixed photocatalyst of (4).

[0011] (1) The photocatalyst characterized by fixing to a base material front face the anatase titanium dioxide whose average microcrystal size is 5-30nm in the shape of a thin film.

[0012] (2) The manufacture approach of a fixed photocatalyst given in the above (1) characterized by performing baking processing which heats to 250-800 degrees C, and is held less than 30 minutes at the temperature after applying a titania sol to a base material.

[0013] (3) The manufacture approach of a fixed photocatalyst given in the above (1) characterized by performing baking processing at 300-1000 degrees C after applying to a base material the titania sol by which both the zirconium dioxide, and zirconium both [either or] were added so that Zr/Ti (mole ratio) may become less than 0.3.

[0014] (4) The decomposition / clearance approach of the harmful matter characterized by irradiating the light of the energy more than a band gap at said fixed photocatalyst under the conditions to which the fixed photocatalyst and harmful matter of a publication contacted the above (1).

[0015] Although the aforementioned "average microcrystal size" means the diameter of crystal grain which carried out direct observation with the transmission electron microscope fundamentally, since this value is well in agreement with the microcrystal size computed using the formula of Scherrer from the peak of ANATASU (d101) by the X diffraction, by this invention, which these values may be used for it as average microcrystal size. In addition, there is no semantics (definition) special to "an average", and even if there is a less than 5nm thing or a thing exceeding 30nm a little, the arithmetic mean of two or more microcrystal sizes should just be in within the limits which is 5-30nm.

[0016]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention (above (1) invention of - (4)) is explained to a detail.

[0017] Invention of the above (1) is a fixed photocatalyst (this is called "fixed photocatalyst of this invention") characterized by being obtained as a result of carrying out crystal growth of the thin film-like titanium dioxide by baking, and the microcrystal size being within the limits of 5-30nm on an average, after applying a titania sol to a base material front face.

[0018] In the fixed photocatalyst of this invention, the crystal structure of a titanium dioxide must be an anatase first. It is because a photocatalyst with high photocatalyst activity will not be obtained if it is not an anatase as the example mentioned later shows.

[0019] Furthermore, it is required to be in within the limits the average microcrystal size (only henceforth "microcrystal size") of whose is 5-30nm. Microcrystal size's being less than 5nm is that the mean particle diameter of the titanium dioxide contained in a titania sol is about 5nm, and it is substantially difficult to manufacture the titanium dioxide of such a particle. On the other hand, if microcrystal size exceeds 30nm, photocatalyst activity will fall remarkably.

[0020] Far-reaching ingredients, such as an ingredient of the arbitration chosen from organic materials, such as inorganic materials, such as various kinds of metallic materials, such as a steel plate which galvanized stainless steel, carbon steel, zinc, etc. or an aluminum plate, and a titanium plate, and ceramics, pottery, glass, resin, timber, and activated carbon, as a base material which fixes a titanium dioxide, or composite

material which consists of two or more sorts of them, can be used. The member to which paint has already been performed can also be used. Moreover, there may be no definition in any way also about the configuration of a base material, and you may be tabular [of a thick plate, sheet metal, etc.], a globular shape like a bead, or the complicated configuration offered as a product as it is. Moreover, porosity or the substantia compacta is sufficient as a front face.

[0021] There is especially no definition about the thickness of a titanium dioxide. There is an inclination which shows such high photocatalyst activity that it generally becomes thick. However, since the improvement effectiveness of photocatalyst activity will not be accepted but exfoliation of the film etc. will become easy to take place if thickness exceeds 2 micrometers, it is desirable that it is 2 micrometers or less.

[0022] By the light from sunlight, a fluorescent lamp, the black light, a mercury-vapor lamp, a xenon LGT, etc., this fixed photocatalyst discovers a photocatalyst operation and shows the effectiveness which was excellent to disassembly of the harmful matter contained in wastewater among antibacterial, deodorization, antifouling, and atmospheric air etc., defanging, etc. Moreover, this fixed photocatalyst is excellent in stability, safety (there is no toxicity), etc., can be suitably used as inner package material, building materials, glass, a panel, a tile, etc., is faced using it, and does not need energy at all (energy saving), but it also has the advantage of being maintenance free.

[0023] Invention of the above (2) is the manufacture approach of the fixed photocatalyst the above (1), and after it applies a titania sol to a base material, it is the approach of performing baking processing which heats to 250-800 degrees C (burning temperature), and carries out short-time (less than 30 minutes) maintenance at the temperature.

[0024] Preparation of a titania sol can be performed by making water suspend the titanium dioxide (5-10nm) of a super-particle, or hydrolyzing titanium tetra-alkoxides, such as a titanium tetra-methoxide, titanium tetra-ethoxide, titanium tetra--n-propoxide, titanium tetra--i-propoxide, and titanium tetra--n-butoxide, titanium acetylacetonate, a titanium tetrachloride, etc. Moreover, to a sol, alcoholic amines, such as diethanolamine and triethanolamine, and desiccation inhibitors, such as 1,3-propanediol, may be added.

[0025] Thus, the mean particle diameter of the titanium dioxide contained in the obtained titania sol is about 5-10nm, and let it be the titanium-dioxide fixed photocatalyst of desired microcrystal size (5-30nm) by making a base material front face apply, calcinate and carry out crystal growth of this.

[0026] Spin coating, DIP coating, spray coating, bar coating, etc. can perform spreading of the titania sol to a base material.

[0027] Although a fixed photocatalyst is obtained by calcinating after applying a titania sol to a base material, since sintering of metallic oxides, such as a titanium dioxide fixed in the shape of a thin film on the base material front face, takes place very promptly and crystal grain becomes large, on the usual baking conditions, the fixed photocatalyst of this invention with which the microcrystal size mentioned above consists of a titanium dioxide in the range which is 5-30nm is not obtained.

[0028] Then, baking is performed on condition that predetermined [above]. That is, after heating to burning temperature after applying a titania sol to a base material, and carrying out predetermined time maintenance at the temperature, baking processing to cool is performed. Baking is good in a line with the condition (room temperature condition) of having applied, or may be performed from the condition of having dried around after [spreading] 100 degrees C.

[0029] Let burning temperature be a 250-800-degree C temperature region. When burning temperature is lower than 250 degrees C, a titanium dioxide is still amorphous, on the other hand, if it exceeds 800 degrees C, crystal grain will grow and it will become large too much, or rutile ** appears, and the fixed photocatalyst which has high photocatalyst activity is not obtained.

[0030] It is desirable to perform heating to burning temperature quickly. When heating is not performed quickly, by the time it reaches the aforementioned burning temperature, sintering of a titanium dioxide progresses too much, and crystal grain may make it big and rough. A desirable heating rate is above by 30-degree-C/. In addition, in order to heat quickly, the heat treating furnace is beforehand heated to predetermined temperature, and it is suitable to use the approach of inserting in directly the base material which applied the titania sol into it etc.

[0031] The holding time (firing time) after reaching burning temperature is made into less than 30 minutes. Since width of face is in burning temperature, when it is actually set as the lower temperature in the aforementioned temperature requirement as a burning temperature, firing time is lengthened, and when it is set as higher temperature, it adjusts shortening etc. suitably. In addition, it is desirable when making burning temperature into the range of 400-700 degrees C, and making firing time into less than 10 minutes obtains the fixed photocatalyst which has high photocatalyst activity.

[0032] Although after baking is cooled, it is desirable to also perform cooling quickly. If a cooling rate is small, the fixed photocatalyst which consists of a titanium dioxide of the anatase which sintering may progress too much like the case where it is heating, and has desired microcrystal size will not be obtained. 20-degree-C thing considered as the above by /of a cooling rate is desirable. In addition, approaches, such as air cooling and water cooling, can be used as an approach of cooling quickly.

[0033] The aforementioned invention of (3) is the manufacture approach of the fixed photocatalyst the above (1) as well as invention of (2), and after it applies to a base material the titania sol by which both the zirconium dioxide, and zirconium both [either or] were added so that Zr/Ti (mole ratio) may become less than 0.3, it is the approach of performing baking processing at 300-1000 degrees C.

[0034] The zirconium dioxide added by the titania sol distributes and exists in the interior (inside of crystal grain) or the grain boundary of a crystal of a titanium dioxide, and grain growth of ANATASU ** at the time of baking of a titanium dioxide is suppressed according to a kind of pin stop effectiveness by it. Moreover, addition of a zirconium dioxide is effective also in control of the transition to the rutile with low photocatalyst activity which happens at the time of elevated-temperature baking of 800 degrees C or more from ANATASU. In addition, since a zirconium salt also becomes oxide easily at the time of baking, it has the same operation effectiveness as the case where a zirconium dioxide is added.

[0035] Therefore, even when separating a little from the burning temperature specified by invention of the above (2) by adding these zirconium dioxides and/or a zirconium salt, or firing time, it becomes possible to manufacture the fixed photocatalyst which consists of a titanium dioxide with small microcrystal size. That is, baking conditions can be eased and the fixed photocatalyst of this invention can be manufactured still more easily.

[0036] A zirconium dioxide can be prepared as a zirconia sol by making water suspend the zirconium dioxide (5-10nm) of a super-particle, or hydrolyzing zirconium tetra-alkoxides, such as zirconium tetra--n-propoxide, zirconium tetra--i-propoxide, and zirconium tetra--n-butoxide, a zirconium tetrachloride, etc. Moreover, zirconium oxychloride, zirconium nitrate, etc. can be used as a zirconium salt.

[0037] Although an above-mentioned zirconia sol or an above-mentioned zirconium salt may be added to the titania sol prepared separately, preparation of the titania sol which added the zirconium dioxide and/or zirconium salt which are used for spreading can be performed simple by mixing the zirconium tetra-alkoxide or the zirconium salt beforehand to the titanium tetra-alkoxide etc., in case a titania sol is prepared.

[0038] The amount of the zirconium dioxide added to a titania sol and/or a zirconium salt is made less than into 0.3 (however, 0 does not contain) by Zr/Ti (mole ratio). if Zr/Ti (mole ratio) becomes more than 0.3 (that is, the amount of Zr to Ti 30-mol%) -- baking -- the multiple oxide 4 of titanium and a zirconium, for example, ZrTiO₄, etc. -- in order that generation may have priority and start, photocatalyst activity falls remarkably. It is 12-18-mol% preferably [it is desirable and] to 1-18-mol % and a pan.

[0039] Burning temperature is made into 300-1000 degrees C. Since it will become amorphous if burning temperature is lower than the minimum of this temperature region, and it will become rutile ** if an upper limit is exceeded, as for the high fixed photocatalyst of photocatalyst activity, neither of the cases is acquired.

[0040] Since the zirconium dioxide has controlled effectively grain growth of ANATASU ** at the time of baking of a titanium dioxide, heating to burning temperature may be performed on conditions quite milder than the heating conditions in the manufacture approach of the above (2). Although there is especially no definition in the condition, a desirable heating rate is above by 3-degree-C/.

[0041] There is especially no definition also about the holding time (firing time) after reaching burning temperature. However, since productive efficiency will fall and it will become the factor of a cost rise if long duration is covered too much, considering as less than 2 hours is desirable.

[0042] Although you may carry out on mild conditions about cooling after baking as well as heating compared with the approach of (2), desirable conditions are above by 3-degree-C/.

[0043] According to the above (2) and the approach of (3), the fixed photocatalyst of this invention can be comparatively manufactured easily by low cost, without needing a special means.

[0044] Invention of the above (4) is the approach of using the fixed photocatalyst of invention of (1), and disassembling and removing especially harmful matter, and is the approach of irradiating the light of the energy more than a band gap at said photocatalyst under the conditions which such fixed photocatalysts and harmful matter contacted. That is, the light of the energy which is sufficient for the electron of the considerable number in the filled band in the crystal which constitutes said photocatalyst from under the condition that harmful matter can receive the catalysis of a fixed photocatalyst moving to an empty band (conduction band) over a forbidden band is irradiated.

[0045] "Harmful matter" here is the matter which has an adverse effect on the body, or matter with the possibility. Specifically The matter contained in exhaust gas, such as NO_x, SO_x, chlorofluorocarbon, ammonia, and a hydrogen sulfide, or atmospheric air, To organic compounds, such as aldehydes, amines, mercaptans, alcohols, BTX (benzene, toluene, xylene), and phenols, and a pan Organic halogenated compounds, such as trihalomethane and a trichloroethylene, a herbicide, Various agricultural chemicals, such as a germicide and an insecticide, protein, and amino acid are begun. The matter with various high biochemical oxygen demand (BOD), Things further contained [microorganisms /, such as bacteria, an Actinomyces, a fungus, and algae,] mainly during wastewater, such as inorganic compounds, such as a surfactant, a cyanide compound, and a sulfur compound, and various heavy metal ions, are mentioned.

[0046] Furthermore, "the quality of an affix" which adheres to the front face of the multifunctional member which used a photocatalyst or it directly above "harmful matter" is contained. For example, they are an oil besides funguses, such as Escherichia coli, Staphylococcus, Pseudomonas aeruginosa, and mold, the tar of tobacco, a fingerprint, raindrops, mud, etc.

[0047] Moreover, a fixed photocatalyst is placed into the gas of air and others by which the above-mentioned harmful matter else [when the above-mentioned harmful matter has adhered to the fixed photocatalyst directly] is contained, and the liquid of water and others, and "the bottom of the condition which a fixed photocatalyst and harmful matter contacted" of the above says the case where it is under the condition that harmful matter can receive the catalysis of a photocatalyst.

[0048] If the light of the energy more than a band gap is irradiated under such conditions at the fixed photocatalyst of invention of (1), a photocatalyst operation will be discovered, and harmful matter will be disassembled and removed effectively.

[0049] As a light of the energy more than a band gap, light including ultraviolet rays is desirable, there is light from sunlight, a fluorescent lamp, the black light, a mercury-vapor lamp, a xenon LGT, etc., and, specifically, these can be used as the light source. The light which includes especially the near ultraviolet ray whose wavelength is 300-400nm is desirable.

[0050] What is necessary is just to define a dose, irradiation time, etc. of light suitably with the amount of the harmful matter which it is going to disassemble and remove etc.

[0051]

[Example]

(Example 1) After stirring the mixed liquor which added titanium tetra--n-butoxide 40.5g (0.12 mols) to dehydration ethanol 75ml (milliliter) for 30 minutes at a room temperature, it cooled using the ice bath. Then, after dropping slowly the mixed liquor of ethanol (75ml), water (2.6ml), and a nitric acid (2ml) and stirring it into this mixed liquor for 1 hour, transparent titania sol liquid was obtained for stirring continuously [it took out from the ice bath, returned to the room temperature, and / for 12 hours].

[0052] Furthermore, it applied on the base material made from stainless steel (1mm in SUS304:4cmx4cmx thickness) which carried out mirror polishing of this sol liquid as rotational frequency 300rpm and holding-time 1 minute using the spin coater. After that, promptly, this base material was cooled in ejection and air, after putting whenever [furnace temperature] into the electric heat furnace beforehand set as 550 degrees C and calcinating it for 3 minutes. The fixed photocatalyst which made the titanium dioxide form in a stainless steel front face in the shape of a thin film was produced by repeating spreading of this sol liquid, and baking actuation 4 times.

[0053] In addition, as a result of an X diffraction's investigating the titanium dioxide of this photocatalyst, as shown in drawing 1 , only the pattern of ANATASU ** was accepted. Moreover, the microcrystal size (d101) for which it asked from the formula of Scherrer was 15.5nm, and was the almost same value as the diameter (about 15nm) of crystal grain observed with the transmission electron microscope. Burning temperature, firing time, and microcrystal size are shown in a table 1.

[0054] The decomposition experiment of an acetic acid was conducted by making this titanium-dioxide fixed photocatalyst into a sample.

[0055] First, a sample and 70ml (the acetic-acid content mol of 462micro) of acetic-acid water solutions of concentration 6.6mM (millimol) were put into the reaction cel made from a quartz (100 cc of inner capacity), and oxygen was ***** (ed) in it for 20 minutes. Subsequently, the optical exposure was performed through the UV filter (Toshiba UV- 31) from the ultrahigh pressure mercury lamp of 250W for 4 hours, carrying out porcelain stirring at 25 degrees C. Then, as a result of ion chromatography's analyzing the amount of the acetic acid contained in a water solution, the decrement by disassembly of an acetic acid was 80micromol (it displays on this table).

[0056] (Example 2) It was dropped at 500ml of distilled water which has agitated violently the mixed liquor

which added titanium tetra--i-propoxide 80g to 50ml isopropanol, and 5g (a nitric acid means a nitric acid 60% hereafter 60%) of nitric acids was added after that. Subsequently, it agitated at 80 degrees C for 24 hours, and condensed under the vacuum, the titania sol liquid which contains a titanium dioxide 15% of the weight was obtained, and it considered as the sol liquid for spreading by adding the ethanol of the amount of 2 double to a pan.

[0057] After applying this sol liquid like the case of an example 1 on the base material made from stainless steel (1mm in SUS304:4cmx4cmx thickness), it dried in air for 30 minutes, it put into the electric heat furnace whenever [furnace temperature / whose] is 250 degrees C, and after calcinating for 30 minutes, it cooled in ejection and air. The titanium-dioxide fixed photocatalyst was produced by repeating spreading of this sol liquid, and baking actuation 4 times.

[0058] In addition, the titanium dioxide of this photocatalyst was an anatase as a result of an X diffraction's investigating, and that microcrystal size (d101) was about 6.0nm. Burning temperature, firing time, and microcrystal size are shown in a table 1.

[0059] Also in the example 1, the decomposition experiment of an acetic acid was conducted by the same approach by making this titanium-dioxide fixed photocatalyst into a sample. Although the result was shown in a table 1, the decrement by disassembly of an acetic acid was 54.5micromol.

[0060] (Examples 3-10) Except [all] having considered as the conditions which show baking conditions (burning temperature and firing time) in a table 1, the titanium-dioxide fixed photocatalyst was obtained by the same approach as an example 1, and, similarly the decomposition experiment of an acetic acid was conducted by the same approach in the example 1. The result was as being shown in a table 1.

[0061] (Example 1 of a comparison) The titanium-dioxide fixed photocatalyst was produced by the same approach as an example 1 except having made firing time into 60 minutes. Although only the peak of ANATASU ** was accepted as the titanium dioxide of this photocatalyst was shown in drawing 1 as a result of an X diffraction, the microcrystal size (d101) for which it asked from the formula of Scherrer was 32.5nm (by observation by the transmission electron microscope, it is 33.0nm), and was that from which it separates from the range specified by this invention.

[0062] Also in the example 1, the decomposition experiment of an acetic acid was conducted by the same approach by making this titanium-dioxide fixed photocatalyst into a sample. As the result was shown in a table 1, the decrement by disassembly of an acetic acid was 0.3micromol, and was remarkably low compared with the above-mentioned example 1.

[0063] (Example 2 of a comparison) The titanium-dioxide fixed photocatalyst was obtained by the same approach as an example 1 except having made burning temperature into 850 degrees C. This photocatalyst suited the condition that ANATASU ** whose microcrystal size is 35.5nm, and rutile ** which has a 70-80nm diameter of crystal grain were intermingled, as a result of the X diffraction.

[0064] Also in the example 1, the decomposition experiment of an acetic acid was conducted by the same approach by making this titanium-dioxide fixed photocatalyst into a sample. Consequently, as shown in a table 1, the amount of decomposition of an acetic acid was 0.

[0065] (Example 11) After stirring the mixed liquor which added 0.561g (1.2×10^{-3} mol) of 2-propanol solutions containing (70% of concentration) titanium tetra--n-butoxide 40.5g (0.12 mols) and zirconium tetra--n-propoxide to dehydration ethanol 75ml for 30 minutes at a room temperature, it cooled using the ice bath. Then, after dropping slowly the mixed liquor of ethanol (75ml), water (2.6ml), and a nitric acid (2ml) and stirring it into this mixed liquor for 1 hour, the mixed sol liquid (Zr/Ti=one-mol%) of a titania sol and a zirconia sol was obtained for stirring continuously [it took out from the ice bath, returned to the room temperature, and / for 12 hours].

[0066] Furthermore, this sol liquid was applied by the same approach also in the example 1 on the base material made from stainless steel (1mm in SUS304:4cmx4cmx thickness), and was calcinated for 60 minutes at 550 degrees C among air. The fixed photocatalyst which uses stainless steel as a base material was produced by repeating spreading of this sol liquid, and baking actuation 4 times.

[0067] X diffraction drawing of the photocatalyst (titanium dioxide containing a zirconium dioxide) formed in this base material front face at drawing 2 is shown. The titanium dioxide was an anatase so that it might illustrate. On the other hand, the diffraction pattern based on a zirconium dioxide was not accepted. Moreover, the microcrystal size (d101) of titanium-dioxide ANATASU ** for which it asked from the formula of Scherrer was 20.1nm. This microcrystal size is clearly small compared with the microcrystal size (32.5nm) of the sample of the aforementioned example 1 of a comparison prepared on the same baking conditions, and it turns out that sintering of a titanium dioxide was controlled by addition of a zirconium dioxide, and big and rough-ization of crystal grain was prevented.

[0068] Also in the example 1, the decomposition experiment of an acetic acid was conducted by the same approach by making this fixed photocatalyst into a sample. The result was as being shown in a table 1.

[0069] (Example 12) It was dropped at 500ml of distilled water which has agitated violently the mixed liquor which added titanium tetra--i-propoxide 80g to 50ml isopropanol, and 5g (60%) of nitric acids was added after that. Subsequently, it agitated at 80 degrees C for 24 hours, and condensed under the vacuum, and the titania sol liquid which contains a titanium dioxide 15% of the weight was obtained. After adding 2.73g of zirconium oxychlorides (Zr/Ti=three-mol%) and agitating them enough in the sol liquid, the sol liquid for spreading was obtained by adding the ethanol of the amount of 2 double to a pan.

[0070] This sol liquid was applied like the case of an example 1 on the base material made from stainless steel (1mm in SUS304:4cmx4cmx thickness), and was calcinated for 60 minutes at 500 degrees C among air. The fixed photocatalyst was produced by repeating spreading of this sol liquid, and baking actuation 4 times. The photocatalyst on this base material consists of ANATASU **, and that microcrystal size (d101) was 19.5nm.

[0071] Also in the example 1, the decomposition experiment of an acetic acid was conducted by the same approach by making this fixed photocatalyst into a sample. The result was as being shown in a table 1.

[0072] (Examples 13-17) The fixed photocatalyst which uses stainless steel as a base material by the same approach as an example 11 was produced except [all] having set the amount of the 2-propanol solution containing (70% of concentration) zirconium tetra--n-propoxide to 1.69g, 3.37g, 6.73g, 10.1g, 13.48g, and 13.48g. As the photocatalyst (titanium dioxide containing a zirconium dioxide) formed in this base material front face was shown in drawing 2 as a result of an X diffraction, only the peak of ANATASU ** was accepted, and the diffraction peak based on a zirconium dioxide was not accepted.

[0073] Also in the example 1, the decomposition experiment of an acetic acid was conducted by the same approach by making these fixed photocatalysts into a sample. A result is as being shown in a table 1, and it far exceeded the amount of decomposition of an acetic acid compared with the example 3 (fixed photocatalyst with which a zirconium dioxide exceeds the amount specified by this invention) of a comparison shown below.

[0074] (Example 3 of a comparison) The fixed photocatalyst which uses stainless steel as a base material by the same approach as an example 11 was produced except [all] having set the amount of the 2-propanol solution containing (70% of concentration) zirconium tetra--n-propoxide to 16.84g. As the photocatalyst (titanium dioxide containing a zirconium dioxide) formed in this base material front face was shown in drawing 2 as a result of an X diffraction, the diffraction pattern based on ANATASU ** was not accepted at all.

[0075] Also in the example 1, the decomposition experiment of an acetic acid was conducted by the same approach by making this fixed photocatalyst into a sample. A result is as being shown in a table 1, and most acetic acids were not disassembled. Although this was not observed by the X diffraction, the multiple oxides (ZrTiO₄ etc.) of titanium and a zirconium mainly generate it, and it is because photocatalyst activity decreased remarkably.

[0076] (Example 18) The fixed photocatalyst which uses stainless steel as a base material by the same approach as an example 11 was produced using the sol liquid (Ti/Zr=18-mol%) prepared in the example 16 except [all] having set burning temperature into 900 degrees C, and having set firing time as for 3 minutes. The photocatalyst formed in this base material front face consists of microcrystal size 25.5nm ANATASU **, and rutile ** was not contained.

[0077] Also in the example 1, the decomposition experiment of an acetic acid was conducted by the same approach by making this fixed photocatalyst into a sample. The result was as being shown in a table 1.

[0078]

[A table 1]

表 1

No.		焼成温度 (℃)	焼成時間 (分)	Zr/Ti (mol%)	TiO ₂ 結晶子サイズ (773K-5d ₁₀₁) (nm)	酢酸分解量 (μmol)
実 施 例	1	550	3	—	15.5	80.0
	2	250	30	—	6.0	54.5
	3	550	6	—	16.6	59.3
	4	550	10	—	19.0	32.7
	5	550	20	—	20.2	18.2
	6	550	30	—	24.1	5.2
	7	400	30	—	15.0	92.1
	8	600	30	—	27.3	1.5
例	9	500	3	—	13.3	92.1
	10	800	3	—	28.9	12.0
	11	550	60	1	20.1	17.7
	12	500	60	3	20.0	43.0
	13	550	60	3	19.5	35.5
	14	550	60	6	24.0	42.0
	15	550	60	12	22.5	49.5
	16	550	60	18	23.0	61.3
	17	550	60	24	23.5	55.2
	18	900	3	18	25.5	42.6
比 較 例	1	550	60	—	* 32.5	0.3
	2	* 850	3	—	* 35.5	0
	3	550	60	* 30	* 回折ピーク出ず	0.5

(注) *印：本発明で規定する範囲から外れることを表す。

[0079] (Example 19) In order to check the deodorization effectiveness of a fixed photocatalyst, the acetaldehyde was assumed to be an offensive odor component and the decomposition experiment was conducted.

[0080] The fixed photocatalyst produced in the example 16 in the reaction cell made from a quartz (100 cc of content volume) was put in, and it connected with the closeout circulation line (350ml of sum total content volume). The optical exposure was performed through the dimming filter and the UV filter (Toshiba UV-31) from 250W ultrahigh pressure mercury lamp, introducing in a system the acetaldehyde (5000 ppm) diluted with air, and circulating it (ultraviolet-rays on-the-strength 15 mW/cm²). In addition, the decrement by decomposition of an acetaldehyde was measured using the gas chromatograph connected to the line.

[0081] Consequently, as shown in drawing 3, the acetaldehyde decreased with time and was set to undetectable level (10 ppm or less) after 120 minutes.

[0082] (Example 4 of a comparison) Also in the example 19, the decomposition experiment of an acetaldehyde was conducted by the same approach using the fixed photocatalyst produced in the example 1 of a comparison.

[0083] The residual concentration of the acetaldehyde of 120 minutes after was about 3500 ppm, and there were few amounts of decomposition of an acetaldehyde far compared with an example 19 so that it might be shown for showing a result in drawing 3.

[0084] (Example 20) In order to check the antibacterial effectiveness of a fixed photocatalyst, the bactericidal effect over Escherichia coli (Escherichiacoli W3110 share) was investigated.

[0085] It is the Escherichia coli after sterilizing the front face by ethanol 70% beforehand, using as a sample the fixed photocatalyst produced in the example 1 2.5x10⁵ It divided at a time into 0.025ml eight drops 0.2ml (the number of Escherichia coli: 5x10⁴ individual) of physiological salines included an individual/ml, and they were dropped at the front face. Subsequently, the optical exposure was performed for 15 minutes through the dimming filter and the UV filter (Toshiba UV-35) from the upper part under conditions of 95% of relative humidity using 250W ultrahigh pressure mercury lamp (ultraviolet-rays on-the-strength 1 mW/cm²).

[0086] Then, after having flushed the fungus liquid on a sample by 9.8ml of physiological salines, carrying out dilution **** of it at the standard agar medium and cultivating at 35 degrees C for 48 hours, the number of micro organisms was measured by carrying out counting of the grown colony. What trickled the physiological saline which antibacterial assessment is the same conditions and contains Escherichia coli into the base material (SUS304) front face which does not form the titanium dioxide (coating), and carried out the optical exposure for 15 minutes, About what trickled into the front face of the fixed photocatalyst produced in the example 1, and was held to the dark place for 15 minutes, it carried out on the basis of the number of micro organisms (it is 4.8×10^5 individual and 4.7×10^5 , respectively individual) measured like the above.

[0087] Consequently, the number of survival Escherichia coli is 1.6×10^3 by carrying out an optical exposure. It became an individual and antibacterial [outstanding] was accepted.

[0088] (Example 21) The fixed photocatalyst which made the titanium dioxide form in a quartz plate front face in the shape of a thin film by the same approach as an example 1 was produced except [all] having used the quartz plate (1mm in 4cmx4cm thickness) as a base material. the result of having investigated the crystal structure of this photocatalyst according to the X diffraction -- a titanium dioxide -- ANATASU ** -- it changes and that microcrystal size was [from] 14.5nm.

[0089] The decomposition experiment of tetrachloroethylene was conducted using this titanium-dioxide fixed photocatalyst as a sample. In addition, tetrachloroethylene is matter which is used as solvents, such as a detergent, a fat, and resin, and is regarded as questionable as one of the contamination factors of an underground water.

[0090] First, after having put 40ml of water solutions of tetrachloroethylene with a concentration of 30 ppm into the reaction cel made from a quartz (100 cc of content volume), dipping the sample into it and carrying out bubbling of the oxygen for 20 minutes, the optical exposure was performed through the UV filter (Toshiba UV- 29) from 250W ultrahigh pressure mercury lamp for 4 hours. Then, the quantum of the amount of the tetrachloroethylene contained in a water solution was carried out using the gas chromatograph. Consequently, the concentration of tetrachloroethylene was decreasing to 3.2 ppm.

[0091] (Example 22) The fixed photocatalyst which made the titanium dioxide form in a paint steel plate front face in the shape of a thin film by the same approach as way ***** 2 was produced except having made firing time into 2 minutes, using the paint steel plate (1mm in 5cmx5cm thickness) of a resin system as a base material. As a result of an X diffraction's investigating the crystal structure of this photocatalyst, a titanium dioxide consists of ANATASU ** and that microcrystal size was 5.8nm.

[0092] The clearance trial of the tar of the tobacco made to adhere to a sample front face in the following ways was performed using this photocatalyst as a sample.

[0093] After making the tar of tobacco 1 duty adhere to a sample front face compulsorily, reduction in tar was evaluated by measuring b value change which serves as a yellow rule of thumb from 250W ultrahigh pressure mercury lamp using a color difference meter while performing an optical exposure (ultraviolet-rays on-the-strength 5 mW/cm²) through a dimming filter and a UV filter (Toshiba UV- 35).

[0094] Consequently, b value was set to about 0 by the optical exposure of 16.5 to 2 before an optical exposure hours, and since the color (white) of the paint used also for appearance as a base material revived, it was checked that tar is removed effectively. When the same trial was performed using the paint steel plate which omits the above processings on the other hand, b value was not set to 8.2 by the optical exposure of 13.4 to 2 before an optical exposure hours, but tar remained considerably on the sample front face.

[0095]

[Effect of the Invention] The fixed photocatalyst of this invention has high labile, and the effectiveness which was excellent to decomposition of the harmful matter under atmospheric air or wastewater, the quality of a dirt affix, etc. and clearance is shown. Therefore, if a metal, glass, a ceramic, etc. are used as a base material, members to which the operation effectiveness, such as antibacterial, deodorization, ****, antifungal, and disassembly of an environmental pollutant, was given, such as inner package material and building materials, can be offered easily. Especially, according to the decomposition / clearance approach of the harmful matter of this invention, the harmful matter also including the various quality of an affix which has an adverse effect on the body or has the possibility can be disassembled and removed effectively.

[0096] According to the manufacture approach of this invention, this photocatalyst may not need a special facility and actuation using a comparatively cheap raw material, and its firing time may be short, and it can be manufactured by low cost compared with the conventional fixed photocatalyst.

[Translation done.]

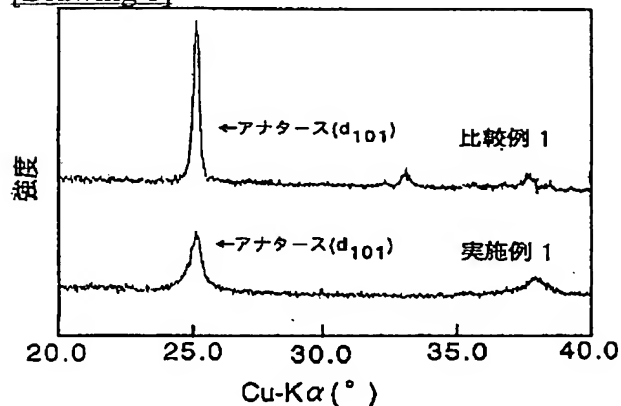
* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

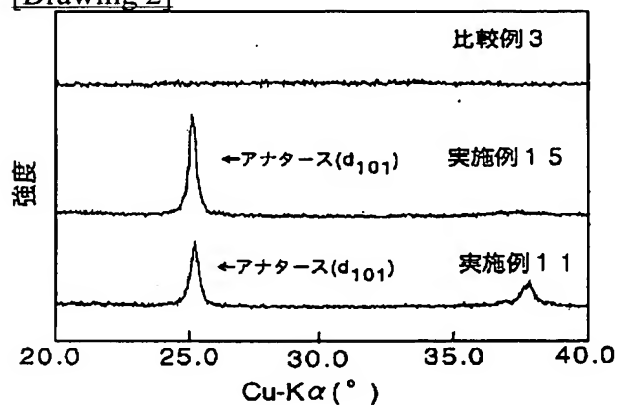
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

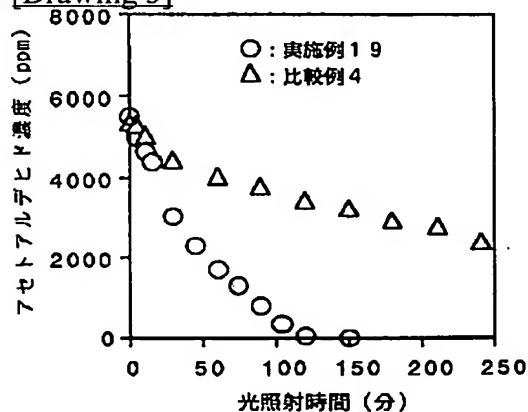
[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Translation done.]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.